

УДК 546.162 : 539.216.539.236

Е.В. Тимухин, А.А. Быков, В.Ф. Зинченко, С.Б. Мешкова

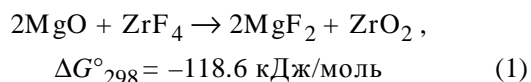
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $MgF_2(MgO)—EuF_3—ZrF_4$

Методами рентгеновского фазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, ИК- и люминесцентной спектроскопии изучена возможность использования легирующей двухкомпонентной добавки $EuF_3—ZrF_4$ для фторирования примеси MgO в материале для интерференционной оптики на основе MgF_2 . Установлен характер взаимодействия кислородсодержащей примеси в MgF_2 с компонентами добавки, который состоит в обменной реакции преимущественно MgO с ZrF_4 и, в меньшей степени, с EuF_3 , а также в окислительно-восстановительной реакции с образованием соединений $Eu(II)$. Последний из процессов резко усиливается при термическом испарении материала в вакууме. Установлено, что под действием легирующей добавки примесь MgO преимущественно переходит в MgF_2 .

ВВЕДЕНИЕ. Фторид магния является базовым материалом, используемым в интерференционной оптике [1—3] для нанесения слоев с низкими значениями показателя преломления, прозрачных в широком спектральном диапазоне (от глубокого УФ до среднего ИК), обладающих незначительными коэффициентами рассеяния и весьма высокой климатической стойкостью в агрессивных средах. Основные недостатки пленкообразующего материала на основе MgF_2 обусловлены наличием в нем кислородсодержащих примесей, которые вызывают снижение механической прочности и оптической прозрачности получаемых покрытий, а также ухудшение технологичности процесса термического испарения в вакууме за счет активного взаимодействия примеси с материалом испарителя (Ta, Mo) [4—6].

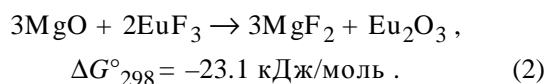
Ранее [7, 8] показана возможность применения EuF_3 в качестве фторирующей добавки. Недавно также установлено фторирующее действие системы $CeF_3—EuF_3$ на MgO [9]. Под действием этих легирующих добавок эксплуатационные свойства материала на основе MgF_2 заметно улучшаются, однако он остается недостаточно технологичным в процессе термического испарения в вакууме из-за высокой активности продуктов связывания кислорода, а именно, оксофторидов европия (III).

В качестве альтернативы в настоящей работе рассмотрена система $EuF_3—ZrF_4$ эквимольного состава. В данной системе основным фторирующим агентом должен выступать ZrF_4 . В соответствии с термодинамическими расчетами обменная реакция MgO с ZrF_4 по схеме:

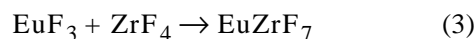


возможна уже при стандартных условиях и пред-

почтительнее реакции с участием EuF_3 :



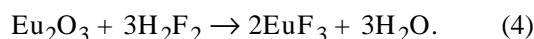
Введение EuF_3 в легирующую добавку необходимо для снижения летучести ZrF_4 за счет комплексообразования [10]:



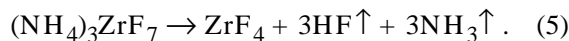
и соответствующего увеличения полноты протекания обменной реакции (1).

Важным преимуществом данной системы в качестве фторирующей добавки является возможность связывания оксидной примеси MgO в значительно менее активную по отношению к материалу испарителя форму ZrO_2 (см. уравнение (1)).

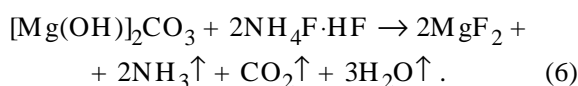
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходный образец EuF_3 получен фторированием Eu_2O_3 (х.ч.) с помощью концентрированной H_2F_2 (х.ч.):



Исходный образец ZrF_4 (ч.д.а.) дополнительно очищали нагреванием при $500^\circ C$ с трехкратным избытком NH_4F (ч.д.а.); полученный фтороцирконат аммония разлагали в вакууме при температуре $800—850^\circ C$:



В качестве исходного фторида магния взят образец производства завода “Красный химик”, соответствующий ТУ ВЗ-610-84, полученный по схеме:



Наличие кислородсодержащих примесей в исходном образце MgF_2 , не прошедшем термообра-

ботку, в форме $Mg(OH)_2$, $MgF_2 \cdot xH_2O$ и, в меньшей степени, $[Mg(OH)_2CO_3]$ подтверждено ИК-спектроскопией (характерные полосы поглощения, отнесенные к колебаниям связей Н–О–Н, О–Н и С=О) (рис. 1, кривая 1) [11] и спектроскопией диффузного отражения (ДО) в ближней ИК-области спектра (наличие полос обертонов колебаний гидроксильных групп). Термообработка в инертной атмосфере (900 °С, 5 ч, He) оказала существенное влияние на образец. В ИК-спектрах прокаленного образца наблюдается уменьшение интенсивности полос (вплоть до исчезновения) колебаний Н–О–Н, О–Н и С=О связей и фиксируются лишь колебания связей Mg–O и Mg–F (рис. 1, кривая 2). Методом рентгеновского фазового анализа (РФА)

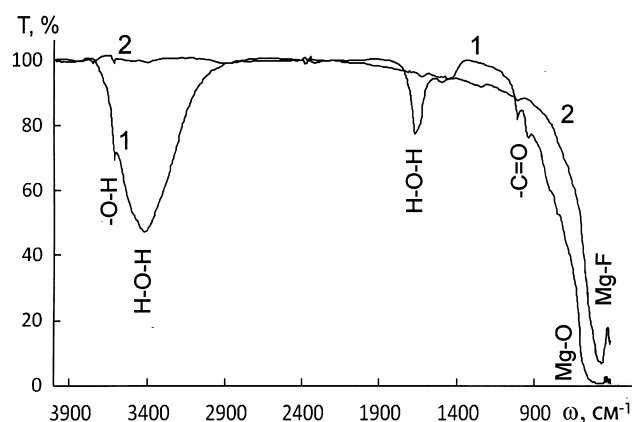


Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов MgF_2 : 1 — исходный, производства завода "Красный химик"; 2 — прошедший температурную обработку (900 °С, 5 ч, He).

обнаружено значительное содержание фазы MgO в образце после термообработки. Также была зафиксирована потеря массы образца на уровне 4 % мас., исходя из чего рассчитано (порядка 10 % мас.) содержание MgO в прокаленном MgF_2 (в предположении, что в качестве кислородсодержащей примеси в исходном образце присутствует только $Mg(OH)_2$). Исходя из этого, для фторирования оксида магния к образцу MgF_2 добавлено 36 % мас. эквиволярной смеси EuF_3 — ZrF_4 .

Все исходные материалы тщательно растирали и прессовали в таблетки диаметром 20 мм и высотой 10—15 мм. Таблетки в алундовом тигле помещали в реактор из кварцевого стекла, который вакуумировали и заполняли инертным газом (He). Для удаления остаточной влаги и сорбированных продуктов смесь прокаливали в вакууме 5 ч при температуре 450—500 °С. Чтобы уменьшить испаре-

ние ZrF_4 ($T_{исп}$ 600 °С) [4, 5] до завершения взаимодействия, спекание проводили при температуре 700 °С на протяжении 5 ч в инертной атмосфере.

Фазовый состав продуктов идентифицировали методом РФА на автоматическом рентгеновском аппарате ДРОН-ЗУМ. Дифракционные спектры получали в непрерывном режиме съемки с применением CuK_{α} -излучения.

ИК-спектры пропускания снимали на спектрофотометре FTIR-8400S (Shimadzu), с использованием образцов исследуемых материалов, запрессованных в матрицу KBr высокой чистоты.

Запись спектров ДО в координатах $F(R)=f(\lambda)$, где $F(R)$ — функция Кубелки–Мунка [7], проводили на спектрофотометре Lambda 9 (Perkin–Elmer) со специальной приставкой в кюветках с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала не менее 3 мм относительно MgO как образца сравнения. Все материалы растирали в агатовой ступке непосредственно перед записью спектров ДО.

Спектры люминесценции в области 400—670 нм регистрировали на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО), снабженном фотоумножителем ФЭУ-79, в специальных кюветках для твердых образцов с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 1 мм. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-250, выделяли наиболее интенсивную линию ($\lambda = 365$ нм) светофильтром УФС-2.

Испытание образцов путем термического (резистивного) испарения в вакууме проводили на установке ВУ-1А с использованием молибденовой лодочки в качестве испарителя при остаточном давлении — $3 \cdot 10^{-8}$ атм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. По данным РФА образец 2 (таблица) системы $MgF_2(MgO)$ — EuF_3 — ZrF_4 , прошедший термообработку при 700 °С (He), содержал смесь фаз, из которых можно было четко выделить фазы фторида магния, трифторида европия, оксофторида европия (Eu_2OF_4). Других кислородсодержащих фаз, в том числе ZrO_2 , не обнаружено, что, возможно, связано с аморфизацией оксидов либо оксофторидов циркония. Наличие фазы оксофторида европия свидетельствует о частичном протекании обменного процесса по схеме (2) [12] и, видимо, связано с недостаточным количеством ZrF_4 для фторирования всего количества примеси MgO.

Подтверждением существенного уменьшения содержания (вплоть до полного исчезновения) MgO в исходном образце MgF_2 в результате фтори-

Условия синтеза и фазовый состав образцов системы $MgF_2(MgO)-EuF_3-ZrF_4$

Номер образца	Условия термообработки, °C (атм.)	Фазовый состав (сингония)
1	Механическая смесь $MgF_2(MgO)$, EuF_3-ZrF_4	MgF_2 (тетрагональная), MgO (кубическая), ZrF_4 (моноклинная), EuF_3 (орторомбическая)
2	Образец 1 спеченный (700 °C, 1 атм, He)	MgF_2 (тетрагональная), EuF_3 (орторомбическая), Eu_2O_3 (тригональная)
3	Образец 2 после резистивного испарения в вакууме (~1300 °C, $3 \cdot 10^{-8}$ атм)	MgF_2 (тетрагональная), EuF_2 (кубическая), ZrO_2 (тетрагональная), $EuMgF_4$ (орторомбическая)

рования с помощью добавки EuF_3-ZrF_4 являются данные ИК-спектроскопии. Так, для образца 2 (таблица) наблюдается батохромный сдвиг края поглощения в области $1750-400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2), ана-

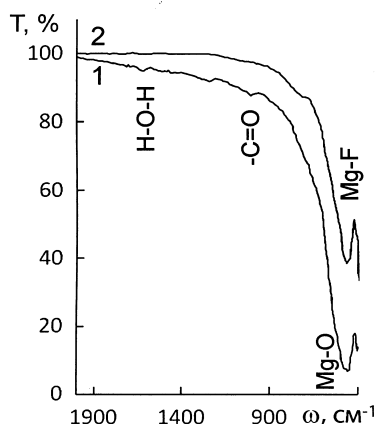


Рис. 2. ИК-спектры пропускания образцов, прошедших температурную обработку: 1 — MgF_2 (900 °C, 5 ч, He); 2 — $MgF_2(MgO)-EuF_3-ZrF_4$ (700 °C, 5 ч, He).

логично описанному в работе [9]. Это, несомненно, связано с уменьшением интенсивности колебаний связей $Mg-O$ за счет замены на связи $Mg-F$ (в результате фторирования MgO и образования MgF_2).

На спектрах ДО в ближнем ИК-диапазоне образца, прошедшего термическую обработку (рис. 3, б), не наблюдается существенного искажения характерных полос поглощения EuF_3 [12], а лишь уменьшение их интенсивности, что свидетельствует о достаточно высоком содержании в нем фазы EuF_3 ; в то же время фаза оксофторида европия содержится в небольших количествах, что согласуется с данными РФА. Наличие фаз, содержащих $Eu(III)$, подтверждается и рядом полос (правда, весьма слабых) в спектре люминесценции в красной области спектра (590, 612 нм), соответствующих $4f-4f$ -переходам в ионе Eu^{3+} (рис. 3, в). Появление весьма интенсивной полосы поглощения в УФ-области спектра ДО ($\lambda_{max} \sim 360 \text{ нм}$) образца 2 (рис. 2, а), а также наличие полосы в спектре люминесценции с максимумом при $\lambda_{max} \sim 490 \text{ нм}$ свидетельствует о появлении $Eu(II)$ за счет образования связей $Eu(II)-O^{2-}$ (рис. 2, в) [13].

Появление $Eu(II)$ в изучаемой системе свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции; при этом термодинамически наиболее вероятной ($\Delta G^\circ_{298} = -13.9 \text{ кДж/моль}$) является следующая схема процесса:

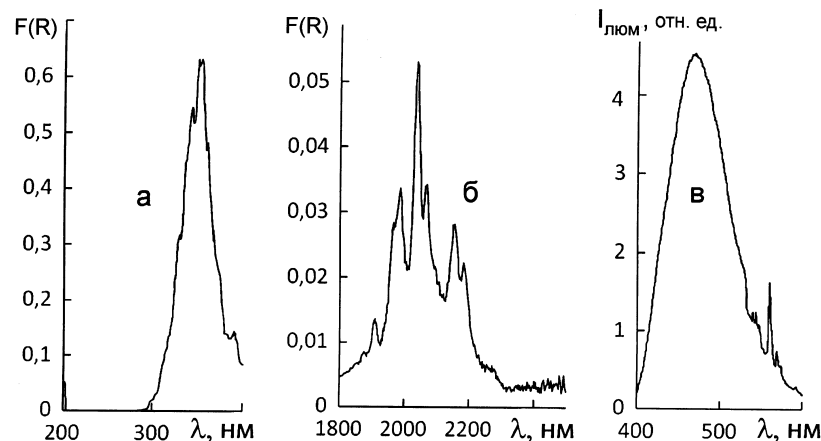
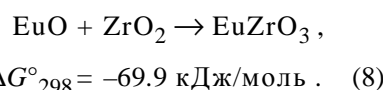
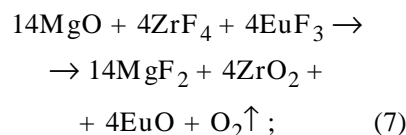


Рис. 3. Спектры диффузного отражения в УФ (а) и ближнем ИК (б) диапазонах спектра и спектр люминесценции в видимой области (в) образца $MgF_2(MgO)-EuF_3-ZrF_4$ после термообработки (образец 2).

Вероятно, образование цирконата европия (II) (EuZrO_3) [14] способствует протеканию реакции.

Изучение свойств остатка после резистивного испарения в вакууме (образец 3, таблица) показало наличие в нем, кроме фазы MgF_2 , фаз на основе EuF_2 (EuMgF_4), а также высокотемпературной фазы $\beta\text{-ZrO}_2$. Наличие фторидных фаз, содержащих Eu(II) , подтверждается высокоинтенсивной люминесценцией в голубой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ нм}$) (рис. 4). Возникновение фаз на основе

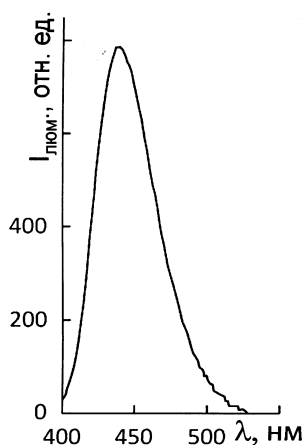
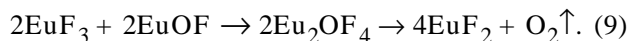
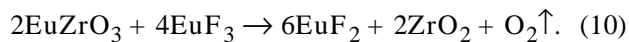


Рис. 4. Спектр люминесценции в видимой области спектра образца $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—EuF}_3\text{—ZrF}_4$ после резистивного испарения в вакууме (образец 3).

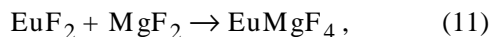
EuF_2 можно объяснить протеканием (в условиях высокотемпературной обработки в вакууме) реакций окисления-восстановления с участием оксофторида и фторида европия (III) [12, 15] по схеме:



Нельзя исключать участие в этом процессе и упоминавшегося ранее цирконата европия (II):



Образовавшийся при этом EuF_2 вступает во взаимодействие с MgF_2 с получением инконгруэнтно плавящегося соединения:



что доказано методом РФА (см. таблицу).

Таким образом, на основе термодинамического моделирования предположена и с помощью физико-химических методов показана возможность применения системы $\text{EuF}_3\text{—ZrF}_4$ в качестве эффективной добавки для фторирования примеси MgO и последующего связывания в инертную форму

(ZrO_2) кислорода, которая содержится в исходном материале MgF_2 , с целью его использования в интерференционной оптике. Данный подход позволяет надеяться на существенное улучшение оптических и эксплуатационных характеристик пленкообразующих материалов на основе фторидов металлов.

РЕЗЮМЕ. Методами рентгеновського фазового аналізу, спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ- і люмінесцентної спектроскопії вивчено можливість використання легуючої двокомпонентної добавки $\text{EuF}_3\text{—ZrF}_4$ для фторування домішки MgO в матеріалі для інтерференційної оптики на основі MgF_2 . Встановлено характер взаємодії кисневмісної домішки в MgF_2 з компонентами добавки, який полягає в обмінній реакції переважно MgO з ZrF_4 і, меншою мірою, з EuF_3 , а також в окисно-відновній реакції з утворенням сполук Eu(II) . Останній з процесів різко посилюється при термічному випаровуванні матеріалу у вакуумі. Встановлено, що під дією легуючої добавки домішка MgO переважно переходить у MgF_2 .

SUMMARY. By the methods of X-ray phase analysis, diffuse reflectance spectroscopy, IR spectroscopy and luminescent spectroscopy it has been studied the possibility of use of the system $\text{ZrF}_4\text{—EuF}_3$ for fluoridation of the admixture of MgO to material for interference optics, MgF_2 . The character of interaction of the oxygen — containing admixture in MgF_2 and the components of the additive, which consists of exchange reaction between MgO with ZrF_4 and to less degree, with EuF_3 , and also of oxidation-reduction reaction resulting in Eu(II) compounds, is established. The last is sharply enhanced at the thermal evaporation of material in vacuum. Due to completely vanishing of MgO under the action of alloying additive it should be regarded as perspective one improvement of the properties of film-forming material based on MgF_2 .

1. *Springer Handbook of Lasers and Optics* / Ed. by F. Trager. -New-York: Springer Science+Business Media, 2007.
2. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Ed. by P. Klocek. -New-York; Basel; Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991.
3. *Справочник технолога-оптика* / Под ред. М.А. Окатова. -2-е изд., перераб. и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
4. *Zinchenko V.F.* // J. Fluorine Chem. -2010. -**131** (2). -P. 159—164.
5. *Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Тімухін Є.В. та ін.* // Вісн. Укр. матеріалознавчого товариства. -2009. -№ 1 (2). -С. 66—86.
6. *Dumas L., Chatillon C., Quesnel E.* // J. Crystal Growth. -2001. -**222**. -P. 215—234.
7. *Зінченко В.Ф., Єрьомін О.Г., Тімухін Є.В. та ін.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2005. -**6**, № 3. -С. 442—447.

8. Тімухін Є.В., Зінченко В.Ф., Жихарева Є.О., Ковалевська І.П. // Там же. -2007. -**8**, № 2. -С. 327—330.
9. Быков А.А., Зінченко В.Ф., Тімухін Е.В. // Укр. хім. журн. -2010. -**76**, № 1. -С. 16—19.
10. Давидович Р.Л. // Журн. координац. хімії. -1998. -**24**, № 11. С. 803—821.
11. МIRONЮК І.Ф., КОЦЮБІНСЬКИЙ В.О., ЧЕЛЯДИН В.Л. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2009. -**10**, № 4. -С. 848—856.
12. Тімухін Е.В., Зінченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. хімії. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
13. Dorenbos J.P. // J. Luminescence. -2003. -**104**. -Р. 239—260.
14. Zong Y., Fujita K., Akamatsu H. et al. // J. Solid State Chem. -2010. -**183**. -Р. 168—172.
15. Зінченко В.Ф., Еремін О.Г., Ефрьюшина Н.П. и др. // Журн. неорган. хімії. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 23.07.2010

УДК 546.882'654:544.022

С.Д. Кобилянська, О.М. Гавриленко, А.Г. Білоус

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ НАТРІЙВМІСНИХ НІОБАТІВ ЛІТІЮ–ЛАНТАНУ

Отримано тверді розчини зі структурою дефектного перовскиту в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ при $0 < y \leq 0.5$. Показано, що при збільшенні вмісту натрію в зразках має місце часткове розупорядкування структури. Йонна провідність при заміщенні йонів літію йонами натрію проходить через максимум. У системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ не спостерігається перколяційний механізм дифузії йонів літію. Методом ЯМР ^7Li встановлено існування в структурі дослідженої системи йонів літію з різною мобільністю.

ВСТУП. Значний інтерес до літійпровідних твердих електролітів зумовлений перспективою їх використання як складових хімічних джерел струму завдяки їх високій провідності [1]. Високою провідністю по йонах Li^+ характеризуються системи зі структурою дефектного перовскиту: $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ ($\sigma \sim 10^{-3}$ См·см $^{-1}$ при 290 К) [2—5], а також — $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\bullet_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($\sigma \sim 10^{-4}$ См·см $^{-1}$ при 290 К) [6, 7]. Наявність катіонних вакансій у їх структурі сприяє високій рухливості йонів літію через вузьке місце, сформоване чотирима прилеглими кисневими октаедрами [8]. Синтез вказаних систем переважно здійснюється методом твердофазних реакцій (ТФР) [2—7].

Раніше [3, 5] було показано, що однією з основних причин зниження величини йонної провідності (σ) в $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\bullet_{4/3-2x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ є структурний фактор, який обумовлений розміром каналів міграції (площі найбільш вузького місця — “пляшкового горла”, що утворене 4 прилеглими кисневими октаедрами). Розмір структурного каналу значною мірою залежить від радіуса йонів А — підґратки перовскиту. В роботах [9—12] було показано, що

часткове або повне заміщення йонів La^{+3} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.32$ Å) та (або) Li^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 0.74$ Å) у перовскитах йонами більшого радіусу — Sr^{+2} ($r_{\text{к.ч.12}} = 1.44$ Å) сприяє йонній провідності даних матеріалів.

При заміщенні йонів Li^+ йонами Na^+ ($r_{\text{к.ч.6}} = 1.02$ Å) у системі $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\bullet_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ зі структурою дефектного перовскиту одержані цікаві результати [13—18]. Встановлено, що в даній системі при $y > 0.2$ механізм провідності має перколяційне обмеження — різке зменшення провідності при вказаній концентрації через блокування шляхів міграції літію йонами натрію. Методами нейтронної графії та ЯМР-спектроскопії було показано зміщення йонів Li^+ до центрів граней елементарної комірки і локалізацію йонів Na^+ і La^{+3} в А-положеннях [15, 16] та встановлено існування йонів літію з різною мобільністю [17, 18]. Подібні дослідження для ніобатів не проводилися.

Метою даної роботи було дослідження структурних особливостей та йонної провідності в системі $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq y \leq 0.5$).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез зразків $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\bullet\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$,